錫/錫の固相接合界面の酸化皮膜に対する酢酸による改質効果

小山 真司 大屋 一生*

群馬大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 11 (2010), pp. 733-739
© 2010 The Japan Institute of Metals

Effect of Surface Modification by Acetic Acid on Superficial Oxide Film of the Solid-State Bonded Joint of Tin

Shinji Koyama and Issei Oya*

Graduate School of Engineering, Gunma University, Kiryu 376-8515

The effect of acetic acid surface modification on the superficial oxide film that covers the solid-state bonded joint of tin has been investigated by conducting SEM and TEM observations of the interfacial microstructures and fractured surfaces. Acetic acid surface modification was carried out by boiling a tin surface in acetic acid for 900 s. Solid-state bonding was carried out in a vacuum chamber at a bonding temperature T of 403–483 K and a bonding pressure P of 7 MPa (bonding time = 1800 s). It was observed that the bond strength increased with the bonding temperature, regardless of the acetic acid surface modification. Because of surface modification, bonded joints were obtained at a bonding temperature that was 40 K lesser than the typical temperature required, and the bond strength was comparable to that of the base metal. When the joint strength was much lower than the base metal strength, belt-like inclusions were found to be distributed in the interfacial region. As the joint strength increased with bonding temperature, these inclusions were coarsened, and their distribution density decreased. The increase in bond strength with bonding temperature corresponded well with the observed change in the size and density of the inclusions. This tendency was observed at a bonding temperature that was 40 K lesser than that of the joint that did not undergo surface modification. Therefore, it is believed that the joint that underwent surface modification possessed a high tensile strength despite having a low bonding temperature; this is because tin (II) acetate coheres at a temperature lower than required for the coherence of an oxide film, and the area of the metal-to-metal contact increased at a low temperature.

(Received April 21, 2010; Accepted July 8, 2010)

Keywords: tin, solid-state bonding, microstructure, bond strength, surface modification, acetic acid

1. 緒 言

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い、電子部品の高密度実装の要求が高まっており、半導体チップなどの電子部品をベアチップの状態ダイレクトに基板に搭載するフリップチップ実装が用いられてきた¹⁻³⁾。従来のフリップチップ実装は、はんだバンプをチップの実装面および基板に形成し、溶融させて接合していたが、この手法では、はんだを溶融させるため、さらなる高密度実装に伴う多ピン化、狭ピッチ化に対して限界が指摘され、はんだを溶融させない手法として、固相接合を利用した実装法が利用され始めている。例えば、超音波を用いて接合面の汚染層を破壊・除去後に接合する方法⁴⁻⁸⁾、あるいは半導体チップのバンプ表面および基板のパッド表面にプラズマを照射して接合面の汚染層を除去後に接合する方法⁹⁻¹²⁾などが挙げられる。このように、実際の接合面には酸化皮膜が存在するため、固相接合による接合面どうしの金属接合を達成するためには、汚染層の除去が必須のプ

ロセスとなる。特にウェハレベルパッケージングなどの多点一括接合では、接合信頼性向上のために接合時に高温に加熱しなければならず、大きな熱的ダメージが与えられ、基板の反りや熱膨張差による残留応力は大きな課題となっている¹³⁻¹⁵⁾。また、接合時に必要な荷重は一括して接合されるバンプの数に比例し、ウェハどうしの接合を想定した場合に与えられる荷重は、非常に大きなものとなることが容易に推測される。

本研究では、フリップ実装におけるバンプと基板の電極端子間の接続などの、低温・低荷重で接合を必要とする箇所への固相接合の適用を検討するため、はんだの主要元素である錫を研究対象として、その表面を酢酸中で煮沸することにより接合表面の改質を行い、その継手性能を評価することで、接合表面酸化皮膜に対する改質効果を明らかにしようとした。このため、処理表面同士をつき合わせて固相接合し、得られた継手の接合界面組織や固相接合強さに対してどのような影響を及ぼすかを調べ、引張試験後の破面の観察結果も併せて検討を加えた。

* 群馬大学大学院生(Graduate Student, Gunma University)

2. 実験方法

実験に用いた接合用試験片は、錫ブロック ($5 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$) に引張試験機への取り付け用として、直方体の銅ブロック ($10 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$) を接合し、Fig. 1 に示す形状に成型した後、接合面となる一対の錫表面を、加工層の除去および平滑化を目的とした電解研磨により仕上げた。電解液には、5 vol% 過塩素酸 + 10 vol% ブトキシエタノール + 85 vol% エチルアルコール溶液を用い、電解液中で温度 273 K、電圧 14 V の条件で 120 s、電解研磨を行った。酢酸による表面改質処理は、錫表面を煮沸した酢酸 (99%) 中 (約 391 K) で、0.6~1.2 ks 煮沸することにより行った。また表面改質処理により接合表面に形成された生成物の同定には、X 線回折装置 (理学電機製、RINT2100V/PC, Cu K α , 32 kV, 20 mA) を用いた。

以上により作製した接合用試験片の錫表面同士をつき合わせて、真空炉中で接合時間を 1.8 ks、接合圧力を 7 MPa に設定して、接合温度を 403~483 K の間で変化させて接合した。なお、酢酸により改質処理した表面の酸化あるいは吸湿による変化をできるだけ抑えるため、処理後 180 s 以内に接合用試験片を真空炉中に設置するようにした。

得られた継手の界面強度は、引張試験によって評価した。引張試験片の形状は、長さ、幅および厚さがそれぞれ約 25 mm, 12 mm および 3.5 mm で、接合面に垂直方向を長手方向とし、この方向に引張試験した。引張試験にはインストロン型試験機 (INSTRON 製, 5567) を用い、変位速度 0.017 mm/s とした。組織観察は、接合界面に垂直方向の断面を走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, JEOL 製, JSM-5310) を用いて、加速電圧 15 kV で行った。観察面は、エメリー紙を用いて 2000 番まで研磨した後、既述の電解液を用いて電解研磨し、さらに 2 vol% 塩酸 + エチルアルコール溶液で腐食して組織を現出させた。透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) による観察用試験片は、収束イオンビーム加工装置 (FIB: Focused Ion Beam, 日立ハイテクノロジーズ製, FB-2000S) により作製した。TEM 観察は JEOL 製, JEM2010 (加速電圧 200 kV) および JEOL 製, JEM-200CX (加速電圧 120 kV) を用いて行った。

Fig. 1 Schematic illustration of specimen to be bonded (in mm).

3. 実験結果

3.1 界面強度に対する酢酸の表面改質効果

酢酸の接合界面強度に及ぼす表面改質処理時間の影響を調べるため、接合温度および接合時間をそれぞれ 453 K および 1.8 ks で一定とし、処理時間を 0.6~1.2 ks に変化させて接合し、得られた継手の接合界面特性を比較することにより処理時間の最適化を行った。処理時間と継手の引張強さの関係を Fig. 2 に示し、引張試験後の破面の外観写真を Fig. 3 に示す。処理時間と継手の引張強さの関係から (Fig. 2), 処理時間を 0.9 ks とした場合に最も高い引張強さを有する継手が得られることが分かった。また、破断部の外観観察の結果 (Fig. 3), 処理時間が 0.9 ks の場合のみ断面収縮を示した後に破断していた。したがって、処理時間が 0.6 ks および 1.2 ks の場合は、界面強度の低い領域があるために引張強さが低下したものと考えられる。処理時間 0.6 ks および 1.2 ks の場合において界面破断した要因を調べるため、界面破断部を SEM により観察した。その結果、処理時間が 0.6 ks の場合は、Fig. 4(a) に示すように、延性的な破断形態は認められず脆性的な破断形態を示していた。脆性的に破断したのは、処理時間が短いため、後述する錫の酸化皮膜の酢酸錫 (II) への置換が不十分となり、錫の酸化皮膜中で破断したためであると考えられる。また処理時間が 1.2 ks の場合は、Fig. 4(c) に示すように、ティアリッジが認められるものの、直径 1 μm 程度の微細な粒子で破面全面が覆われていた。この微細な粒子は、後述するように、表面改質処理により酸化皮膜を含む錫の母相が酢酸錫 (II) に置換され、引き続いて接合中の加熱により分解生成した酸化第二錫であると考えられる。これらの酸化第二錫と考えられる粒子の分布密度は、処理時間が 0.9 ks の場合に比べ 1.2 ks の方がはるかに高く、また一方で分布密度の増加に伴い継手の引張強さが減少傾向を示すことから、表面改質層すなわち酢酸錫 (II) の過剰形成により接合中に多量の酸化第二錫を生成し、酸化物中あるいは酸化物と錫母相間で脆性的に破断した結果、接合界面強度が低下したものと考えられる。一方、処理時間が 0.9 ks の場合は、Fig. 4(b) に示すように、直径 1 μm 程度の微細なディンプルが認められ、破面の全面で延性的な破断形態を示していた。これらの結果から、最適な処理時間は 0.9 ks

Fig. 2 Relation between tensile strength and modification time.

Fig. 3 Optical macroscopic images of fractured surfaces of joints after tensile test: (a) $t=0.6$ ks, (b) $t=0.9$ ks and (c) $t=1.2$ ks.

Fig. 4 SEM micrographs of fractured surfaces of joints after tensile test: (a) $t=0.6$ ks, (b) $t=0.9$ ks and (c) $t=1.2$ ks.

Fig. 5 Effect of the surface modification on the relation between joint efficiency of joint and bonding temperature. The bonding pressure and time for all joints were 7 MPa and 1.8 ks respectively.

であると判断した。この最適処理時間を用いて、酢酸により錫の接合面を改質処理した場合、継手の引張強さが接合温度とともにどのように変化するかを Fig. 5 に示す。図中には比較のため、酢酸による表面改質処理を施さず、電解研磨仕上げしたままの接合表面を用いた場合の測定結果も示した。Fig. 5 に示されるように、表面改質処理の有無に関わらず、継手の引張強さは接合温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、改質処理を施さなかった場合は 453～463 K の接合温度範囲で大きな引張強さの上昇がみられるのに対して、酢酸により改質処理を施すことで、403～443 K の範囲で緩やかな引張強さの上昇がみられた。したがって酢酸により改質処理を施すと、約 50 K 低い接合温度から継手の引張強さが増加し始めることが分かった。また破面において、界面破断した領域が全く認められず、断面収縮を示した後に錫中で母材破断する継手の得られる接合温度は、改質処理の有無に関わらず 483 K 以上であった。なお、それ以下の接合温度範

Fig. 6 SEM micrographs of fractured surfaces of joints after tensile test: (a) $T=443$ K and (b) $T=463$ K.

Fig. 7 SEM micrographs of fractured surfaces of joints after tensile test: (a) $T=403$ K, (b) $T=423$ K, (c) $T=443$ K and (d) $T=463$ K.

囲ではいずれの場合も界面破断部が認められた。

界面破断した要因を調べるため、界面破断部を SEM により観察した。観察結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

酢酸による表面改質処理を施さなかった場合、接合温度が

453 K 以下では, Fig. 6(a)に示すように, 破断面は滑らかで脆性的な破断形態を示した. 接合温度を 463 K に上昇させると, Fig. 6(b)に示すように, 微細なディンプル状の延性的な破断形態を示すようになり, ディンプルの底には直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が認められた. この変化の生じる接合温度域は継手の引張強さが増加した温度域とほぼ一致しており, またディンプル状の延性的な破断形態が認められた接合温度 463 K は錫の母材並みの引張強さを有する継手が得られた接合温度と一致していた(Fig. 5 参照).

一方, 酢酸により表面改質処理を施した場合, 接合温度が 403 K では, Fig. 7(a)に示すように, 滑らかな破断領域と直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の白色を呈した粒子が複数個集まって分布している様子が認められた. 接合温度を 423 K に上昇させると, 滑らかな破断形態は認められなくなり, ティアリッジあるいはディンプル状の延性的な破断形態が一部で認められるようになった(Fig. 7(b)). また接合温度 403 K で認められた直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の白色を呈した粒子が分散して分布している様子が認められた. さらに接合温度を 443 K に上昇させると, Fig. 7(c)に示すように, 破面の全面でティアリッジあるいはディンプル状の延性的な破断形態に変化した. また破面上には, 直径 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度に粗大化した白色を呈した

粒子が多数認められた. しかしながら接合温度を 463 K に上昇させても, Fig. 7(d)に示すように, 微細な白色を呈した粒子は粗大化することなく破面上に残存し, 引張試験後の破断形態も錫中での母材破断には至らず, 界面破断部が残存した. 以上の観察結果から, 接合温度を 423 K 以上に上昇させると, 破面上の脆性的な破断形態は認められなくなり, 破面全面でディンプルやティアリッジからなる延性的な破断形態に変化し, この接合温度域は高い引張強さを有する継手の得られる接合温度域と一致することが分かった(Fig. 5 参照). したがって, 接合温度の上昇とともに接合界面の介在物が凝集することにより脆性的な破断形態から延性的な破断形態に変化した結果, 継手の引張強さが上昇したのと考えられる. また, 酢酸により表面改質を施すと, 改質処理を施さなかった場合に比べ, 延性的な破断形態を示す接合温度が約 40 K 低下することが分かった.

3.2 酢酸により表面改質処理した場合の接合界面組織

接合界面近傍の組織に及ぼす酢酸による表面改質効果について検討するため, 接合界面近傍の組織を SEM により観察した. 観察結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す. なお接合界面は, 図中の黒矢印で示す領域である.

Fig. 8 SEM micrographs of bond interface: (a) $T=443\text{ K}$ and (b) $T=463\text{ K}$.

Fig. 9 SEM micrographs of bond interface: (a) $T=403\text{ K}$, (b) $T=423\text{ K}$, (c) $T=443\text{ K}$ and (d) $T=463\text{ K}$.

Fig. 10 TEM micrographs of oxide film of SnO at a joint interface ($T=443$ K): (a) bright field image, (b) bright field image in (a), (c) dark field image and (d) SAD pattern.

Fig. 11 TEM micrographs of oxide in particle of SnO_2 at a joint interface ($T=443$ K): (a) bright field image, (b) bright field image in (a), (c) dark field image and (d) SAD pattern.

酢酸による表面改質処理を施さなかった場合、接合温度が 453 K 以下では、Fig. 8(a)に示すように、直線状の接合線が明瞭に認められた。接合温度を 463 K に上昇させると接合線は明瞭に認められるが、接合界面の結晶粒界が接合線から最大で $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度移動している領域が一部に認められるようになった (Fig. 8(b))。これは前報で述べたように、錫の自己拡散によるものであると考えられる¹⁶⁾。

一方、酢酸により表面改質処理を施した場合、接合温度が 403 K では、Fig. 9(a)に示すように、接合界面には厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で幅が数 μm の帯状の介在物あるいはボイドが認められた。後述するように、接合界面近傍には少なくとも接合

前には酢酸錫(II)が形成されており、組織観察のための電解研磨中や組織現出のための腐食中に溶媒中へ溶出しやすいと考えられるため、このボイドのように見える孔は、組織観察用試験片の作製時に電解液中へ介在物が溶解あるいは脱落した痕跡と考えられる。これらの介在物は分布密度から判断して、破面上に認められた微細粒子が複数個集まった領域に相当すると考えられる。したがって、接合界面に高密度の介在物が分布している場合は、高い引張強さを示さず、介在物内部あるいは錫母相と介在物間で脆性的に破断することが分かった。接合温度を 423 K 以上に上昇させると、Fig. 9(b)～(d)に示すように、帯状の介在物は認められなくなり、塊状

化した介在物が増加するとともに分布密度が減少する傾向を示した。これらの観察結果から、接合温度の上昇とともに接合界面近傍の介在物が凝集・粗大化し、錫母相同士の金属的接触をした領域が増加することにより継手の引張強さが上昇することが分かった。

次に接合界面近傍を TEM により観察した結果を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。なお接合界面は、図中の黒矢印で示す領域である。

酢酸により表面改質を施さなかった場合、接合温度 443 K では、Fig. 10(a) に矢印間に示すように、接合界面近傍には厚さ 10 nm 程度の帯状の介在物が認められた。この帯状介在物は、Fig. 10(b) に示す帯状介在物を含む領域の SAD パターンから、斜方晶の酸化第一錫と指数付けされた (Fig. 10(d))。酸化第一錫の 112 反射の回折線を用いて撮影した暗視野像を Fig. 10(c) に示す。したがって接合温度 443 K で接合した継手は、連続的な酸化皮膜が接合界面に存在するために脆性的な破断形態を示し、その結果、引張強さが低かったものと推察される。

一方、酢酸により表面改質を施すと、接合温度 443 K では、Fig. 11(a) の黒矢印間に示すように、直径数 μm 程度の塊状の介在物が接合界面に分散して分布している様子が認められた。この塊状の介在物は、大きさおよび分布密度から判断して、引張試験後の破面のディンプルの底に認められた白色を呈した粒子の断面組織と考えられる。この塊状の介在物は、Fig. 11(b) に示す塊状の介在物を含む領域の SAD パターンから、斜方晶の酸化第二錫と指数付けされた (Fig. 11(d))。酸化第二錫の 204 反射の回折線を用いて撮影した暗視野像を Fig. 11(c) に示す。酢酸錫(II)は、式(1)に示す反応過程を経ることで熱により分解し、針状、三角形あるいは四角形等の変化に富んだ形状の酸化第二錫結晶を生成することが知られている¹⁷⁾。

したがってこの塊状の酸化第二錫は、接合中に酢酸錫(II)が分解生成、あるいは接合前に形成された自然酸化皮膜が凝集して生成したのではないかと考えられる。これらのことから、接合温度 443 K で接合した継手は、接合界面の介在物の分布密度が低いためにディンプル状の延性的な破断形態を示し、その結果、錫の母材強度に匹敵する継手が得られたものと推察される。なお、TEM の観察領域内には、ポイドなどの孔が認められなかったことから、SEM による観察結果で認められた孔はポイドではなく、組織現出時の介在物の脱落あるいは溶解によるものであることが示唆された (Fig. 9 参照)。

4. 考 察

表面改質処理を施さず、電解研磨仕上げした錫どうしを固相接合した場合、接合界面には酸化第一錫からなる厚さ 10 nm 程度の帯状に分布した酸化物が認められた (Fig. 10 参照)。これらの酸化皮膜および錫母相は、酢酸と長時間煮沸することにより酢酸錫(II)を生成すると言われている¹⁸⁾。

これらの生成反応式を式(2)～(4)に示す。

すなわち、酢酸による改質操作により、少なくとも接合表面近傍には $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ からなる酢酸錫(II)が生成しているものと考えられる。そこで本研究で用いた改質処理時間 (0.9 ks) を用いて酢酸中で煮沸した錫表面を XRD により解析した。その結果 Fig. 12 に示すように、錫母相や酸化第二錫の回折ピークも認められるものの、酢酸錫(II)の回折ピークが認められ、酢酸で煮沸することにより酢酸錫(II)が生成することが裏付けられた。

表面酸化皮膜を含む錫の酢酸による改質作用を調べるため、厚さ 7 μm の錫箔 (約 12.4 mg) を酢酸中で 0.9 ks 煮沸し、直ちに示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimeter, SII 製, DSC6200) を用いて DSC 測定を行った。測定結果を Fig. 13 に示す。測定結果から、本研究で用いた接合温度範囲近傍には、415～478 K に発熱ピークが認められ、415～442 K の間に大きな発熱反応(①)を生じた後、小さな発熱反応(②)が 478 K まで続く傾向を示した。なお、測定温度範囲内において、純錫であれば融点以外に吸熱あるいは発熱ピークは認められない。したがって本測定で認められた発熱ピークは、改質処理により得られたものであ

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of the surface modified by acetic acid for 0.9 ks.

Fig. 13 DSC curves of modified tin by acetic acid. The modifying time was 0.9 ks.

る。また、測定温度 505 K 近傍の吸熱ピークは、錫母材の溶融によるものである。ここで、接合温度 403~433 K は、大きな発熱ピークを有する温度域(①)に相当し、この温度域では、引張試験後の破面観察の結果、脆性的な破断形態から延性的な破断形態へと変化していた。一方、接合温度 443 K 以上は、小さな発熱ピークを有する温度域(②)に相当し、この温度域では、継手の引張強さが高い値のまま推移していた。

以上のことから、接合温度 423 K 以上から延性的な破断形態に変化し、継手の引張強さが向上したのは、酢酸による改質操作により接合表面に酢酸錫(Ⅱ)が生成し、この生成物が 415 K から反応を開始した結果、錫の酸化物に比べて、より低い接合温度で凝集・粗大化し、分布密度が減少して、錫母相どうしの真実接触面積が増加したためであると推察される。

5. 結 言

本研究では、錫の固相接合において、接合界面の酸化皮膜に対する酢酸による改質効果について調べ検討を加えた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) XRD による解析の結果、酸化皮膜を含む錫の表面は、酢酸により改質処理を施すことで少なくとも最表面は酢酸錫(Ⅱ)を生成することが分かった。

(2) DSC による熱分析の結果、酢酸錫(Ⅱ)は 415 K 近傍から発熱反応を生じ、反応の開始前後の温度域では、引張試験後の破断形態が脆性的な形態から延性的な形態へと変化した。

(3) 接合温度 443 K で作製した継手の接合界面近傍を TEM により観察した結果、改質処理なしの場合は膜状の酸化物が連続的に分布していたが、改質処理を施すことで塊状の酸化物が分散分布している様子に変化した。したがって改質処理を施すことで、より低い接合温度で錫母相どうしの金属的接触をした領域が拡大した結果、低い接合温度で高い引

張強さを有する継手を得られたものと考えられる。

なお、本研究の一部は財団法人天田金属加工機械技術振興財団研究助成を受けて遂行した。ここに感謝の意を表す。また、TEM 観察にご協力頂いた群馬大学 松村雅夫技術系職員に謝意を表す。

文 献

- 1) M. Klein, H. Oppermann, R. Kalicki, R. Axchenbrenner and H. Reichl: *Microelect. Reliab.* **39**(1999) 1389-1397.
- 2) M. J. Wolf, G. Engelmann, L. Dietrich and H. Reichl: *Nucl. Instrum. Method. and Phys. Res. A* **565**(2006) 290-295.
- 3) J. Helneder, C. Hoyler, M. Schneegans and H. Torwesten: *Microelectronic Eng.* **82**(2005) 581-586.
- 4) M. Hizukuri, N. Watanabe and T. Asano: *IEEE Trans. Comp. Packag. Manuf. Technol. A* **19**(2001) 34-40.
- 5) N. Watanabe and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(2003) 2193-2197.
- 6) K. Tanida, M. Umemoto, Y. Tomita, M. Tago, R. Kajiwar, Y. Akiyama and K. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(2003) 2198-2203.
- 7) J. Lee, H. Kim and C. D. Yoo: *J. Electron. Mater.* **34**(2005) 96-102.
- 8) L. Junhui, W. Ruishan, H. Hu, W. Fuliang, H. Lei and Z. Jue: *Microelectronic Eng.* **86**(2009) 2063-2066.
- 9) T. Imamura, E. Higurashi, T. Suga and R. Sawada: *IEEE Trans. Sensors and Micromachines* **128**(2008) 266-270.
- 10) E. Higurashi, T. Imamura, T. Suga and R. Sawada: *IEEE Photon. Tech. Lett.* **19**(2007) 1994-1996.
- 11) A. Shigetou, T. Itoh and T. Suga: *J. Mater. Sci.* **40**(2005) 3149-3154.
- 12) Q. Wang, N. Hosoda, T. Itoh and T. Suga: *Microelect. Reliab.* **43**(2003) 751-756.
- 13) X. J. Fan, B. Varia and Q. Han: *Microelect. Reliab.* **50**(2010) 536-546.
- 14) T. Iida, T. Itoh, Y. Takano, A. Sandhu and K. Shikama: *Solid-State Electron.* **43**(1999) 1117-1120.
- 15) J. Ahang, M. O. Bloomfield, J. Q. Lu, R. J. Gutmann and T. S. Cale: *Microelectronic Eng.* **82**(2005) 534-547.
- 16) S. Koyama and I. Oya: *J. Japan Inst. Metals* **73**(2009) 809-815.
- 17) E. Kawamata, S. Kamabe and K. Ohshima: *Oyo Buturi* **46**(1977) 490-499.
- 18) Y. Shibata and K. Kimura: *Muki Kagaku Zensyo VII-1-1 Suzu*, (Maruzen 1963) p. 360.